# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C01B 31/02, B01J 19/08

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55396

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

10. Dezember 1998 (10.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03399

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juni 1998 (05.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

97/07011

6. Juni 1997 (06.06.97)

FR

(71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHWOB, Yvan [FR/FR]; Villa Melite, 14, allée du Parc St.-Jean, F-06400 Cannes (FR).

(74) Anwälte: WEINHOLD, Peter usw.; Winter Brandl & Partner, Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING FULLERENES

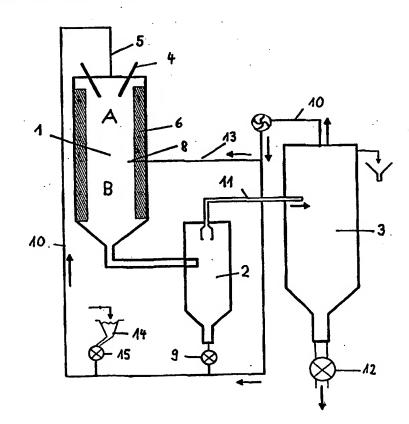
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON FULLERENEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method and a device for the continuous production of carbon black with a high fullerene content. The device essentially consists of a plasma reactor (1), a downstream heat separator (2) to separate the non-liquid constituents and a cold separator (3) attached thereto.

#### (57) Zusammenfassung

Es wird eine neue Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Rußen mit hohem Fullerenanteil beschrieben. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Plasmareaktor (1), einem nachgeschalteten Warmabscheider (2) zur Abscheidung von nicht flüchtigen Bestandteilen und einem daran anschließenden Kaltabscheider (3).



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanica	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB.	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar .	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Beoin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CP CP	Zentralafrikanische Republik	1P	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
a	Câte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM.	Kamerun	•••	Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminien		
	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Deutschland	ü	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE		LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/55396 PCT/EP98/03399

### Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fullerenen

Die Erfindung beinhaltet eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fullerenen.

Unter Fullerenen werden im nachfolgenden molekulare, chemisch einheitliche und stabile Fullerene verstanden. Als Vertreter dieser Gruppe Fullerene seien Fulleren  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  oder  $C_{84}$  genannt. Diese Fullerene sind in der Regel löslich in aromatischen Lösungsmitteln. Besonders bevorzugtes Fulleren ist das Fulleren  $C_{60}$ .

5

10

15

Zur Herstellung von fullerenhaltigen Russen sind zahlreiche Verfahren bekannt. Die bisher erreichbare Konzentration an Fulleren in den erhaltenen Russen sind allerdings bescheiden, so dass eine Reindarstellung von Fullerenen nur mit sehr grossem Aufwand möglich ist. Durch den damit verbunden sehr hohen Preis der reinen Fullerene sind interessante Anwendungen auf verschiedenen Gebieten der Technik aus ökonomischen Gründen von vornherein nicht denkbar.

Beispielsweise sei auf die US-A 5,227,038 hingewiesen, worin eine Laboratoriumsvorrichtung beschrieben ist, die es ermöglicht, durch Einwirkung eines Lichtbogens zwischen als Rohstoff dienenden Kohleelektroden auf diskontinuierliche Weise einige Gramm Fullerene herzustellen. Abgesehen davon, dass die produzierten Mengen winzig sind, ist die Konzentration an Fulleren C<sub>60</sub> in den abgeschiedenen Kohlenstoffrussen selbst sehr gering und überschreitet niemals 10% der Produktmasse. Ausserdem liegt Fulleren C<sub>60</sub> bei diesem Verfahren als Gemisch mit höheren

Fullerenverbindungen vor, was zur Isolierung in genügender Reinheit kostspielige Fraktionierungen erfordert.

In der US-A 5,304,366 ist ein Verfahren beschrieben, das eine gewisse Konzentrierung des Produktes zulässt, aber ein System zum Filtrieren des Gaskreislaufes bei hoher Temperatur benutzt, was in der Praxis schwierig durchzuführen ist.

In der EP-B1 0 682 561 ist ein allgemeines Produktionsverfahren für Kohlenstoffrusse mit Nanostruktur beschrieben, welches durch die Einwirkung eines gasförmigen Plasmas auf Kohlenstoff bei hohen Temperaturen definiert ist. In einer der so erhaltenen Produktserien kann man bei ausreichenden Behandlungstemperaturen Fullerene auf kontinuierliche technische Weise erhalten.

Die gemäss dem Verfahren der EP-B1 0 682 561 austretenden Reaktionsprodukte sind indessen sehr unrein und enthalten wiederum bestenfalls 10 % Fulleren C<sub>60</sub> als Gemisch mit höheren Fullerenen neben nicht in Fullerene umgewandeltem Kohlenstoff.

Die Aufgabe der Erfindung bestand folglich darin, eine Vorrichtung und ein Verfahren zu entwickeln, das gestattet kontinuierlich Russe mit hohem Fullerenanteil herzustellen. Die Aufgabe konnte gelöst werden mit der erfindungsgemässen Vorrichtung gemäss Patentanspruch 1 und dem darauf aufbauenden Verfahren nach Patentanspruch 12.

#### Beschreibung der Figuren:

10

20

- Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung, bestehend im wesentlichen aus Plasmareaktor (1) mit der ersten Reaktionskammer (A) und der zweiten Reaktionskammer (B), aus dem daran anschliessenden Warmabscheider (2) und dem daran anschliessenden Kaltabscheider (3).
- Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Kopfteil des Plasmareaktors (1), umfassend im wesentlichen die erste Reaktionskammer (A).
  - Fig. 3 zeigt die Sicht von oben auf den Plasmareaktor (1), darstellend eine Ausführungsform der Erfindung mit drei im Winkel von 120° verteilten Elektroden (4), einer zentralen Zufuhreinrichtung (5) für das kohlenstoffhaltige Material und der hitzebeständigen und wärmeisolierenden Auskleidung (6).
  - Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung, die im wesentlichen aus denselben Bestandteilen wie Fig. 1 besteht, worin aber der Produktfluss im Plasmareaktor (1) entgegen der Schwerkraft verläuft.
- 25 Die erfindungsgemässe Vorrichtung besteht gemäss Patentanspruch 1 aus:
  - a) einem Plasmareaktor (1), der aus einer ersten Reaktionskammer (A) besteht, in welcher zwei oder mehrere Elektroden (4) eingelassen sind; die erste Reaktionskammer (A) ferner eine Zufuhreinrichtung (5) für das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen enthält, welche das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zentral in die Reaktionszone leitet; der Plasmareaktor (1) eine der ersten Reaktionskammer (A)

.

angrenzende, zweite Reaktionskammer (B) enthält, die über geeignete Einrichtungen zur Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemisches verfügt,

- 5 b) einer dem Plasmareaktor anschliessenden Warmabscheider (2) und
  - c) einem mit dem Warmabscheider verbundenen Kaltabscheider (3).
- Der Plasmareaktor (1) besteht zweckmässig aus einem zylinderförmigen Metallmantel der gegebenenfalls doppelwandig ausgelegt werden kann. In dieser Doppelwandung kann ein geeignetes Kühlmittel zirkulieren. Der Metallmantel kann ausserdem eine, in der Regel aus Graphit oder zusätzlich aus einer Keramikschicht bestehende, Isolation (6) vorgesehen sein. Die erste Reaktionskammer (A) ist für die Plasmareaktion bei sehr hohen Temperaturen vorbehalten.
- Im Kopfteil der ersten Reaktionskammer (A) sind erfindungsgemäss zwei oder mehrere, bevorzugt drei, Elektroden (4) eingelassen. Die Elektroden sind zweckmässig winklig zur Achse so angeordnet, dass sie im oberen Teil der ersten Reaktionskammer (A) einen Schnittpunkt bilden und über Stopfbüchsen (7) individuell in der Richtung ihrer Achsen stufenlos verstellbar sind. Die Neigung zur Senkrechtachse liegt zweckmässig im Bereich von 15° bis 90°, jedoch in allen Fällen so, dass eine leichte Zündung des das Plasma erzeugenden Lichtbogens ermöglicht wird und eine maximale Stabilität des Plasmas garantiert ist. Von Vorteil sind die Elektroden (4) gleichmässig verteilt, entsprechend ergibt sich bei drei Elektroden ein Winkelabstand von 120°. Üblicherweise werden in der Fachwelt übliche Plasmaelektroden verwendet. Diese bestehen üblicherweise aus einem möglichst reinen
  Graphit in der Form von zylindrischen Stäben von in der Regel einigen Zentimetern
  - Durchmesser. Gegebenenfalls enthält der Graphit weitere Elemente, die einen stabilisierenden Effekt auf das Plasma haben.

Die Elektroden werden in der Regel mit Wechselspannung zwischen 50 und 500 Volt betrieben. Die zugeführte Energie bewegt sich üblicherweise im Bereich von 40 kW/h bis 150 kW/h. Eine geeignete Steuerung der Elektroden sorgt für eine gleichmässige und stabile Plasmazone. Die Elektroden werden ihrem Abbrand entsprechend automatisch nachjustiert.

- Die Zufuhreinrichtung (5) dient als Speisungsorgan sowohl für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen als auch für das Plasmagas. Es kann dabei auf in der Fachwelt übliche Vorrichtungen zurückgegriffen werden, die eine gleichmässige Zufuhr ermöglichen. Die Zufuhr erfolgt zweckmässig zentral in die durch die Elektroden gesteuerte Plasmazone. Die zweite Reaktionskammer (B) verfügt über geeignete Einrichtungen zur wirksamen und gezielten Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemischs. In einer vorzugsweisen Ausführungsform kann dafür eine Zufuhreinrichtung (8) vorgesehen sein, die z. B. durch Zyklonwirkung eine geeignete Verteilung von z. B. Plasmagas oder gegebenenfalls einem anderen Kühlmittel erlaubt.
- 15 Erfindungsgemäss wird das aus der zweiten Reaktionskammer (B) austretende
  Reaktionsgemisch dem Warmabscheider (2) zugeführt.

  Der Warmabscheider (2) ist zweckmässig in Form eines isolierten oder isotherm beheizbaren
  Zyklons ausgestaltet, welcher im unteren Teil eine Schleuse (9) zur Abtrennung der nicht
  flüchtigen Bestandteile, eine Leitung (10) zur Rückführung der nicht flüchtigen Bestandteile
  20 in den Plasmareaktor (1) sowie im oberen Teil eine Leitung (11) zur Überführung der
  flüchtigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) enthält.

  Die isotherme Beheizung des Zyklons kann durch übliche Massnahmen erreicht werden.
- Alternativ kann der Warmabscheider durch einen geeigneten hitzebeständigen Filter ersetzt werden. Ein solcher Filter kann z. B. aus hitzebeständigen Materialien wie aus poröser Keramik, einer Metallfritte oder einem Graphitschaum bestehen. Entsprechend dem Warmabscheider können nicht näher dargestellte Einrichtungen, die eine Rückführung der abgetrennten festen Bestandteile ermöglichen, sowie Leitungen, die eine Überführung der gasförmigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) gestatten, vorgesehen sein.

Dem Warmabscheider (2) ist ein Kaltabscheider (3) angeschlossen, welcher zweckmässig in Form eines kühlbaren Zyklons ausgestaltet ist und, welcher im unteren Teil eine Schleuse (12) zur Abtrennung der fullerenhaltigen Russe und im oberen Teil eine Leitung (10) zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) enthält.

Die Kühlung dieses Zyklons kann auf übliche Art und Weise z. B. über einen mit Kühlflüssigkeit gespiesenen Kühlmantel erfolgen.

10

20

In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemässen Vorrichtung kann eine Leitung (13) für die Speisung der Kühleinrichtung der zweiten Reaktionskammer (B) aus der Leitung (10) abgezweigt sein.

Auch kann eine Eintragungsvorrichtung (14) für das kohlenstoffhaltige Material vorliegen, die gestattet, das kohlenstoffhaltige Material über eine Schleuse (15) in die Leitung (10) einzuspeisen.

- Gegenstand der Erfindung ist im weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Russen mit hohem Anteil an den eingangs genannten Fullerenen aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma mit Hilfe der vorstehend dargestellten erfindungsgemässen Vorrichtung.

  Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fulleren C<sub>60</sub>.
  - Zweckmässig wird die Temperatur des Plasmas so eingestellt, dass eine grösstmögliche Verflüchtigung des eingetragenen kohlenstoffhaltigen Materials erreicht wird. In der Regel beträgt die Temperatur im ersten Reaktionsraum (A) im Minimum 4000 °C.
- Als Plasmagas wird zweckmässig ein Edelgas oder ein Gemisch von verschiedenen Edelgasen verwendet. Bevorzugt wird Helium, gegebenenfalls im Gemisch mit einem anderen Edelgas verwendet. Die verwendeten Edelgase sollten so rein wie möglich sein.
- Als kohlenstoffhaltiges Material wird von Vorteil ein hochreiner Kohlenstoff verwendet, der möglichst frei ist von störenden und die Qualität der Fullerene negativ beeinflussenden Verunreinigungen.

Verunreinigungen wie z. B. Wasserstoff, Sauerstoff oder Schwefel verringern die Produktionsausbeute an Fullerenen und bilden unerwünschte Nebenprodukte. Andererseits verursacht jede gasförmige im Kreislauf des Herstellungszyklus vorhandene Verunreinigung eine Verminderung der Reinheit des Plasmagases und erfordert Zufuhr des Plasmagases in reiner Form, um die ursprüngliche Zusammensetzung aufrechtzuerhalten.

Allerdings ist es auch möglich, das Plasmagas direkt, im Kreislauf des Herstellungszyklus, einer Reinigung zu unterziehen.

Zweckmässig gelangen hochreine feingemahlene Kohlenstoffpulver vom Typ Acetylenruss, Graphitpulver, Russe, gemahlene pyrolytische Graphite oder hochkalcinierte Kokse oder

10 Gemische der genannten Kohlenstoffe zum Einsatz. Um eine optimale Verdampfung im Plasma zu erzielen, sind die genannten Kohlenstoffpulver bevorzugt möglichst fein. Gröbere Kohlenstoffteilchen können unter Umständen unverdampft die Plasmazone passieren. In diesem Fall kann eine Vorrichtung gemäss Figur 4, worin die Kohlenstoffteilchen der Schwerkraft entgegengesetzt in die Plasmazone gelangen, Abhilfe schaffen.

15

Das kohlenstoffhaltige Material wird zweckmässig zusammen mit dem Plasmagas über die Zufuhreinrichtung (5) in den Plasmareaktor gespiesen.

Das Plasmagas enthält das kohlenstoffhaltige Material zweckmässig in einer Menge von 0,1 kg/m³ bis 5 kg/m³.

20

25

30

Das in der ersten Reaktionskammer (A) gebildete Reaktionsgemisch wird wie oben bereits erwähnt in der zweiten Reaktionskammer (B) mit genügender Wirksamkeit gekühlt, um es für einen definierten Zeitraum von in der Regel Bruchteilen einer Sekunde bis zu einer Sekunde auf einer Temperatur von zweckmässig zwischen 1000 °C und 2700 °C zu halten. In dieser Phase rekombinieren sich die aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden gasförmigen Kohlenstoffmoleküle zu den eingangs genannten Fullerenen.

Die Kühlung erreicht man, wie oben dargestellt, mit geeigneten Kühleinrichtungen, bevorzugt durch gleichmässige Verteilung einer definierten Menge von kaltem Plasmagas in die zweite Reaktionskammer (B). Dieses kalte Plasmagas wird zweckmässig aus rezirkulierten Plasmagas gewonnen.

10

Am Austritt der zweiten Reaktionskammer (B) besteht das Gemisch in der Regel aus Plasmagas, gewünschtem Fulleren im gasförmigen Zustand, aus einem Teil des nicht umgewandelten Rohstoffes und aus nicht verdampfbaren Fullerenen.

- Im Warmabscheider (2), der, wie oben dargestellt, als Zyklon ausgestaltet ist, werden durch die Zyklonwirkung die festen Anteile von den gasförmigen Anteilen getrennt. Das gewünschte Fulleren, das selbst flüchtig, ist kann folglich mit einem Wirkungsgrad von bis zu 90% von den übrigen nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen getrennt werden.
  - Den Warmabscheider (2) hält man durch bekannte Mittel isotherm auf einer Temperatur von zweckmässig 600 °C bis 1000 °C, um jegliche Kondensation vom gewünschten Fulleren in irgendeinem ihrer Teile zu vermeiden.
  - Eine Schleuse (9) am Boden des Warmabscheider (2) ermöglicht es, den nicht in gewünschtes Fulleren umgewandelten Kohlenstoff z. B. mit Hilfe eines Gebläses in den geschlossenen Gaskreislauf kontinuierlich zurückzuführen.
- Der obengenannte und aber nicht näher dargestellte Filter vermag dieselbe Funktion wie der vorstehend dargestellte Warmabscheider (2) zu erfüllen.
  - Dem Warmabscheider (2) folgt der Kaltabscheider (3). Dieser wird durch beliebige bekannte Mittel auf eine Temperatur, die zur Kondensation des gewünschten Fullerens ausreicht, zweckmässig auf eine Temperatur von Raumtemperatur bis 200 °C gekühlt.
- Am Austritt des Kaltabscheiders (3) sammelt sich in der Regel ein pulverförmiges Material, das aus einem Russ mit einem Anteil an gewünschtem Fulleren von bis zu 40% enthält.

  Dank der Schleuse (12) kann der mit dem gewünschten Fulleren angereicherte Russ dem Verfahren entnommen und der weiteren Reinigung zugeführt werden. Die weitere Reinigung kann dabei nach bekannten Verfahren, z. B. durch Extraktion (Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996, Chapter 5, 111 ff., insbesondere
  - Das aus dem Kaltabscheider (3) austretende Plasmagas kann z. B. über ein Gebläse über die Leitung (10) in den Plasmareaktor (1) zurückgeführt werden.
- Eine Abzweigung (13) von dieser Leitung (10) ermöglicht die Rückführung eines Teils des kalten Stroms in den zweiten Reaktionsraum (B) zwecks Kühlung des Reaktionsgemisches.

chapter 5.2 und chapter 5.3), erfolgen.

WO 98/55396 PCT/EP98/03399

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung ohne diesen jedoch auf den Umfang der Beispiele zu beschränken.

### Beispiele:

#### Beispiel 1

- Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Reaktor mit einem Innendurchmesser von 300 mm, einer Höhe von 150 cm und einem Doppelkühlmantel mit Wasserumlauf. Zwischen der Graphitauskleidung und der Innenwand der Druckkammer ist eine Isolierschicht aus Graphitschaum angeordnet. Drei Graphitelektroden mit einem Durchmesser von 20 mm sind mittels einer Gleitvorrichtung durch die Reaktorhaube hindurch mit Hilfe von in elektrisch isolierten Hülsen eingesetzten Stopfbüchsen positioniert. Eine zentrale Leitung mit einem Durchmesser von 3 mm dient der Einführung der Graphitsuspension in das plasmagene Gas. Das Plasmagas ist reines im Kreislauf geführtes Helium.

  Die Elektroden werden mit Wechselspannung so versorgt, dass die zugeführte Leistung 100 kw/h beträgt.
- 15 Mit einem Dreiphasenregler der in Lichtbogenöfen verwendeten Art wird eine relative Konstanz der elektrischen Eigenschaften auf dem Plasmaniveau sichergestellt. In der Reaktionskammer A wird so eine Plasmatemperatur von ca. 5000 °C gehalten.

  Die Reaktionskammer B wird mit kaltem zurückgeführtem Gas versorgt, um dessen Temperatur auf einem Wert von ca. 1600 °C zu halten.
- Der Rohstoff ist mikronisierter Graphit vom Typ TIMREX KS 6 der Timcal AG, CH-Sins. Mit einer Gasmenge von 10 m³/h auf der Höhe des Reaktoreingangs und einem Stoffzusatz von 10 kg/h stellt sich nach einer Stunde Laufzeit ein permanenter Zustand ein. Im Warmabscheider (2), der auf einer Temperatur von 800 °C gehalten wird, wurden über die Schleuse (9) 8 kg/h nicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen abgetrennt und zurückgeführt. Es wurde gefunden, dass ca. 6% des eingeführten Kohlenstoffs unter diesen Bedingungen in gasförmiges Fulleren C60 umgewandelt wurde. Mit einem Wirkungsgrad des Warmabscheiders von ca. 90% war das Fulleren C60 zu einem kleinen Teil mit nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen und Helium vermischt. Dieses Aerosol wurde dem Kaltabscheider (3), der auf einer Temperatur von 150 °C gehalten wurde, überführt.

Das sich am Boden des Kaltabscheiders (3) ansammelnde Produkt wurde bei stabilem Betrieb in einer Menge von 2 kg/h aus der Schleuse (12) ausgetragen und bestand aus 30% Fulleren C<sub>60</sub> als Gemisch mit nicht umgesetzten Kohlenstoffen.

Das erhaltene Produkt kann in diesem Zustand verwendet werden, wurde aber gemäss

Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996, Chapter
5, 111 ff., insbesondere chapter 5.2 und chapter 5.3, durch Extraktion mit Toluol weiter
gereinigt. Die beispielgemässe Produktion erlaubt die Herstellung von 0,6 kg/h reinem Fulleren
C60.

10

15

### Beispiel 2

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich Helium wurde durch Argon ersetzt. Unter diesen Bedingungen konnte nach Reinigung reines Fulleren  $C_{60}$  mit einer Stundenleistung von 0.4 kg erhalten werden.

#### Beispiel 3

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der Warmabscheider (2) wurde durch einen Filter aus poröser Keramik ersetzt.

Der aus dem Filter austretende und in den Kaltabscheider (3) eintretende Gasstrom bestand nur noch aus mit gasförmigen Fullerenen C<sub>60</sub> beladenem Helium. Der Wirkungsgrad des Filters betrug ca. 90%. Nach diesem Verfahren konnte nach Reinigung reines Fulleren C<sub>60</sub> mit einer Stundenleistung von 0,6 kg erhalten werden.

#### Beispiel 4

30 Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der mikronisierte Graphit wurde durch einen hochreinen Acetylenruss der Firma SN2A, F- Berre l'Etang, ersetzt. Nach diesem Verfahren konnte nach Reinigung reines Fulleren  $C_{60}$  mit einer Stundenleistung von 0,8 kg erhalten werden.

### 5 Beispiel 5

10

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der mikronisierte Graphit wurde durch einen hochreinen entgasten pyrolytischen Graphit des Typs ENSACO Super P der Firma MMM-Carbon, B-Brüssel, ersetzt. Nach diesem Verfahren konnte nach Reinigung reines Fulleren C<sub>60</sub> mit einer Stundenleistung von 0,7 kg erhalten werden.

### Patentansprüche:

15

25

- Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Fullerenanteil aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma bestehend aus
- a) einem Plasmareaktor (1), der aus einer ersten Reaktionskammer (A) besteht, in welcher zwei oder mehrere Elektroden (4) eingelassen sind, die erste Reaktionskammer (A) ferner eine Zufuhreinrichtung (5) für das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen enthält, welche das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zentral in die Reaktionszone leitet, der
   Plasmareaktor (1) eine der ersten Reaktionskammer (A) angrenzende zweite Reaktionskammer (B) enthält, die über geeignete Einrichtungen zur Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemisches verfügt,
  - b) einem dem Plasmareaktor (1) anschliessenden Warmabscheider (2) und
  - c) einem mit dem Warmabscheider (2) verbundenen Kaltabscheider (3).
  - 2. Vorrichtung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Plasmareaktor (1) mit einer hitzebeständigen und wärmeisolierenden Auskleidung (6) versehen ist.
- Vorrichtung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auskleidung (6)
   aus Graphit besteht.
  - 4. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere Elektroden (4) winklig zur Achse so angeordnet sind, dass sie im oberen Teil der ersten Reaktionskammer (A) einen Schnittpunkt bilden und über in die erste Reaktionskammer eingelassenen Stopfbüchsen (7) individuell in der Richtung ihrer Achsen stufenlos verstellbar sind.
  - Vorrichtung nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass drei mit Dreiphasenwechselspannung betriebene Elektroden (4), die aus Graphit bestehen, eingesetzt sind.

WO-98/55396 PCT/EP98/03399

6. Vörrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Einrichtung zur Kühlung eine Zufuhreinrichtung (8) für Plasmagas vorgesehen ist.

7. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Warmabscheider (2) in Form eines isotherm beheizbaren Zyklons ausgestaltet ist, welcher im unteren Teil eine Schleuse (9) zur Abtrennung der nicht flüchtigen Bestandteile und eine Leitung (10) zur Rückführung der nicht flüchtigen Bestandteile in den Plasmareaktor (1) enthält, sowie im oberen Teil eine Leitung (11) zur Überführung der flüchtigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) enthält.

8. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Warmabscheider (2) in Form eines wärmebeständigen Filters ausgestaltet ist.

- 10

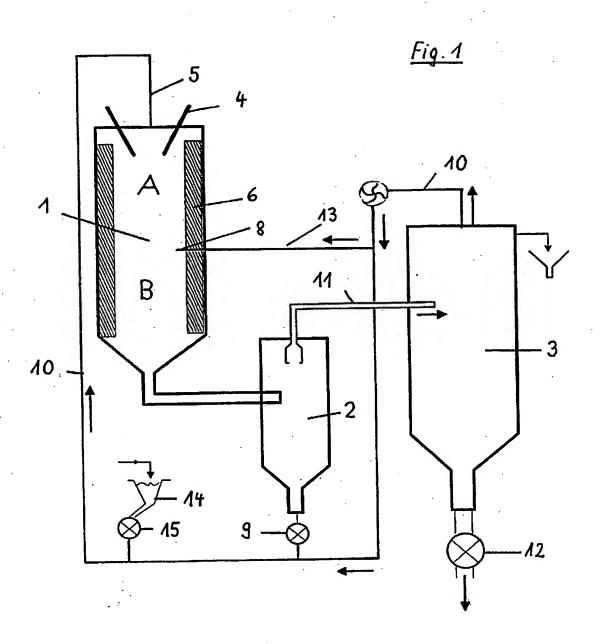
- Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der
   Kaltabscheider (3) in Form eines kühlbaren Zyklons ausgestaltet ist, welcher im unteren
   Teil eine Schleuse (12) zur Abtrennung der Fulleren haltigen Russe und im oberen Teil
   eine Leitung (10) zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) enthält.
- 10. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Leitung (10),
   20 welche zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) vorgesehen ist, eine Leitung (13), welche als Zuführung des Plasmagases in die zweite Reaktionskammer (B) vorgesehen ist, abzweigt.
- 11. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine
  25 Eintragungsvorrichtung (14) für das kohlenstoffhaltige Material vorliegt, die gestattet,
  das kohlenstoffhaltige Material über eine Schleuse (15) in die Leitung (10) einzuspeisen.
  - 12. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fullerenen, dadurch gekennzeichnet, dass kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma in der Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 11 umgewandelt werden.

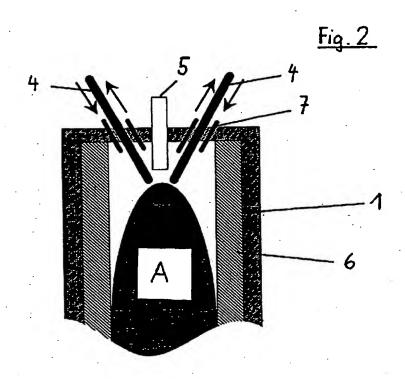
15

- 13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass chemisch einheitliche stabile Fullerene hergestellt werden.
- 14. Verfahren nach Patentanspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass Fulleren C<sub>60</sub>,
   C<sub>70</sub> oder C<sub>84</sub> oder Gemische dieser Fullerene hergestellt werden.
  - 15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmatemperatur im ersten Reaktionsraum A im Minimum ca. 4000 °C beträgt.
- 16. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas ein Edelgas oder ein Gemisch von verschiedenen Edelgasen verwendet wird.
  - 17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas Helium verwendet wird.
  - 18. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material ein hochreiner Kohlenstoff vom Typ Acetylenruss, Graphitpulver, Russe, gemahlene pyrolytische Graphite oder hochkalcinierter Koks oder Gemische der genannten Kohlenstoffe verwendet werden.
  - 19. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der zweiten Reaktionskammer (B) auf einer Temperatur von 1000 °C bis 2700 °C gehalten wird.
- 25 20. Verfahren nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der zweiten Reaktionskammer (B) durch Zufuhr von kühlem Plasmagas aus der Zufuhreinrichtung (8) reguliert wird.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der
   Warmabscheider (2) isotherm auf einer Temperatur von 600 °C bis 1000 °C gehalten wird.

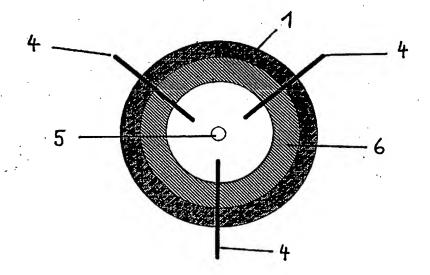
WO 98/55396 PCT/EP98/03399

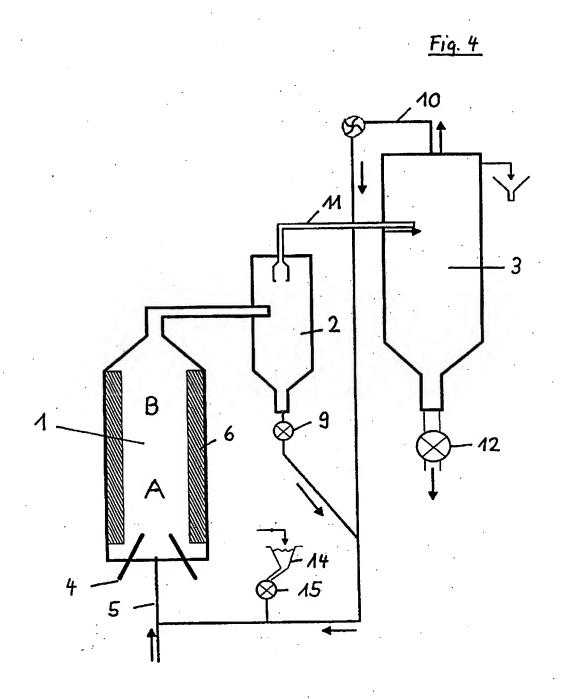
- 22. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaltabscheider (3) bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 200 °C betrieben wird.
- 23. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass ein
   Russ mit einem hohen Anteil an Fulleren C<sub>60</sub> hergestellt wird.





<u>Fig. 3</u>





### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No PCT/EP 98/03399

			101/E1 30/U3	
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02 B01J19/08			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificati	on and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification CO1B B01J	symbole)		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that suc	ch documents are include	ed in the fields searched	
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, e	earch terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relay	ant passages		Relevant to claim No.
A	WO 94 17908 A (ARMINES ;LONZA G & (CH); SCHWOB YVAN (FR); FISCHER FI (C) 18 August 1994 see the whole document & EP 0 682 561 A cited in the application	T AG RANCIS		1-5, 12-17,23
Α	WO 94 04461 A (MAT & ELECTROCHEM 3 March 1994 see claims 1-101 see page 2, line 26 - page 3, line see claims 1,2 see page 4, line 3 - page 5, line	e 6 23		1,12-14, 16-18,23
	-	/ <b></b>		
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family m	embere are listed in ann	Nex.
	transfer of cited documents :			
"A" docum consk "E" earlier filling o "L" docum which citatio "O" docum other	ent defining the general state of the art which is not tared to be of particular retevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	cited to understand invention "X" document of particul cannot be consider involve an inventive "Y" document of particul cannot be consider document is combi	not in conflict with the a the principle or theory of ar relevance; the claims ed novel or cannot be co- e slep when the documa ar relevance; the claims and to involve an inventi- ned with one or more of nation being obvious to	pplication but underlying the id invention onsidered to int is taken alone id invention re step when the her such docu- a person skilled
Date of the	actual completion of theinternational search	Date of mailing of th	e International search r	sport
1	3 October 1998	20/10/19	998	
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt,	Authorized officer		
I	Fax: (+31-70) 340-3016	Rigonda	na' R	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern = Application No PCT/EP 98/03399

Category *	ction) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	 Relevant to claim No.
<b>A</b> .	EP 0 527 035 A (MITSUBISHI CHEM IND) 10 February 1993 see examples 1-5 see figure 1 see claims 1,2,6-8,10	1,12-14, 16-18,23
A	DE 43 02 144 A (LIPPRANDT MICHAEL DIPL ING ;GLUECK RALF (DE); BEHRENS MANFRED (DE)) 28 July 1994 see the whole document	1
A	DE 42 43 566 A (HOECHST AG) 23 June 1994 see the whole document	1
A	WO 86 02024 A (UNIV MINNESOTA) 10 April 1986	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...omation on patent family members

Inter: net Application No PCT/EP 98/03399

Patent document Publication				98/03399	
Patent document Publication cited in search report date		Patent family member(s)		Publication date	
WO 9417908	A	18-08-1994	FR	2701267 A	12-08-1994
•			* AT	141184 T	15-08-1996
			AU .	6001994 A	29-08-1994
•			CA	2154482 A	18-08-1994
			DE	59400498 D	19-09-1996
			DK	682561 T	02-09-1996
			EP	0682561 A	22-11-1995
			ES	2091136 T	16-10-1996
			JP	9505551 T	03-06-1997
			NO	953066 A	04-08-1995
WO 9404461	Α	03-03-1994	AU .	678393 B	29-05-1997
			AU	5011393 A	15-03-1994
			CA	2142307 A	03-03-1994
		•	EΡ	0656870 A	14-06-1995
			JP.	8500079 T	09-01-1996
EP 0527035	A	10-02-1993	JP	5124807 A	21-05-1993
			DE	69202419 D	14-06-1995
			DE	69202419 T	05-10-1995
DE 4302144	Α	28-07-1994	MO	9416993 A	04-08-1994
DE 4243566	Α	23-06-1994	AT	153004 T	15-05-1997
			AU	5697694 A	19-07-1994
			DE	59306472 D	19-06-1997
			DK	675853 T	08-12-1997
			WO	9414704 A	07-07-1994
• •			EP .	0675853 A	11-10-1995
			- ES	2105612 T	16-10-1997
WO 8602024	Α	10-04-1986	CA	1244526 A	08-11-1988
	•		EP	0195052 A	24-09-1986
•			JP	62500290 T	05-02-1987
•			ÜS	4818837 A	04-04-1989
			US	RE32908 E	18-04-1989
			ÜS	4725447 A	16-02-1988
				TENESTI A	10 02-1900

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern .eles Aktenzelcher PCT/EP 98/03399

A. KLASSE IPK 6	TZERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01B31/02 B01J19/08		
			i
	ernationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	Mikation und der IPK	<del></del>
	RCKIERTE GEBIETE ter Mindestprütetoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	9)	
IPK 6	C01B B01J		
Recheronier	te aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die recherchierten Gebiete i	allen
	·		
Während de	r Internationalen Recherche konsultierte elektronische Detenbank (Na	ume der Datenbank und evti. verwendete S	uchbegriffe)
	·.		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 17908 A (ARMINES ;LONZA G & (CH); SCHWOB YVAN (FR); FISCHER F		1-5, 12-17,23
•	(C) 18. August 1994 siehe das ganze Dokument & EP 0 682 561 A in der Anmeldung erwähnt		·
· <b>A</b> .	WO 94 04461 A (MAT & ELECTROCHEM 3. März 1994 siehe Ansprüche 1-101 siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 3 siehe Ansprüche 1,2	, Zeile 6	1,12-14, 16-18,23
	siehe Seite 4, Zeile 3 - Seite 5,	Zeile 23	
	_	/	
	·	•	
eran	l ere Veröffentlichungen sind der Fonsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentiamille	
"A" Veröffe aber n "E" älteres Anme "L" Veröffe	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedocht erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist. rüllichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhatt erste zu des oder Auftreh die den Veröffentlichung det geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhatt erste zu des Oder Auftreh die den Veröffentlichung det gestellen zu der den Veröffentlichung der den Veröffentlichten der der den Veröffentlichten	T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anneitung nicht kollidiert, ecndern nur Erfindung zugrundellegenden Prinztye Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann eilen aufgrund dieser Veröffentlichen dieser Veröffentlichen betratigkeit beruhend betra	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden atung; die beanspruchte Erfindung zhung nicht als neu oder auf
eusge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	milichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Senutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht milichung, die vor dem Internationalen Anmaldedatum, aber nach	"Y" Veröffentlichung win besonderer Bedet karn nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, werin die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "å" Veröffentlichung, die Mitglied derseiber	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Re	cherchenberichts
1	3. Oktober 1998	20/10/1998	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehärde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 98/03399

		98/03399		
C.(Fortsetz	ing) ALS WESENTLICH ANGESEKENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.		
<b>A</b> .	EP 0 527 035 A (MITSUBISHI CHEM IND) 10. Februar 1993 siehe Beispiele 1-5 siehe Abbildung 1 siehe Ansprüche 1,2,6-8,10	1,12-14, 16-18,23		
<b>A</b> ·	DE 43 02 144 A (LIPPRANDT MICHAEL DIPL ING ;GLUECK RALF (DE); BEHRENS MANFRED (DE)) 28. Juli 1994 siehe das ganze Dokument	1		
<b>A</b> .	DE 42 43 566 A (HOECHST AG) 23. Juni 1994 siehe das ganze Dokument	1		
A	WO 86 02024 A (UNIV MINNESOTA) 10. April 1986			
	·			
<u>.</u>				
	·			
	·			
	·			
		·		
	·	-		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 98/03399

Im Recherchenbericht				98/03399	
ngeführtes Patentdokument		Mitglied(er) de Patentiamilie	Mitgled(er) der Patentiamilie		
WO 9417908 A	18-08-1994	FR 27012	67 A	12-08-1994	
•		AT 1411		15-08-1996	
	•	AU 60019	94 A.	29-08-1994	
		CA 21544	82 A	18-08-1994	
		DE 594004	98 D	19-09-1996	
		DK 6825	61 T	02-09-1996	
		EP 06825		22-11-1995	
		ES 20911	36 T	16-10-1996	
		JP 95055		03-06-1997	
	71 in an all in all products are an arranged at the area.	NO 9530	66 A	04-08-1995	
WO 9404461 A	03-03-1994	AU 6783		29-05-1997	
		AU 50113		15-03-1994	
		CA 21423		03-03-1994	
	•	EP 06568		14-06-1995	
		JP 85000	79 T	09-01-1996	
EP 0527035 A	10-02-1993	JP 51248		21-05-1993	
		DE 692024		14-06-1995	
		DE 692024	19 T	05-10-1995	
DE 4302144 A	28-07-1994	WO 94169	93 A	04-08-1994	
DE 4243566 A	23-06-1994	AT 1530	04 T	15-05-1997	
		AU 56976		19-07-1994	
		DE 593064		19-06-1997	
•		DK 6758		08-12-1997	
		WO 94147		07-07-1994	
		EP 06758		11-10-1995	
		ES 21056	12 T	16-10-1997	
WO 8602024 A	10-04-1986	CA 12445		08-11-1988	
	•	EP 01950!	52 A	24-09-1986	
		JP 6250029		05-02-1987	
		US 48188:		04-04-1989	
		US RE3290		18-04-1989	
		US 472544	17 A	16-02-1988	